

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62132990
PUBLICATION DATE : 16-06-87

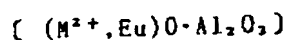
APPLICATION DATE : 05-12-85
APPLICATION NUMBER : 60272411

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : YAMAKAWA MASAHIKO;

INT.CL. : C09K 11/08 // H01J 61/44

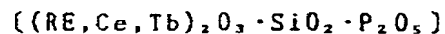
TITLE : PRODUCTION OF FLUORESCENT
MATERIAL



I



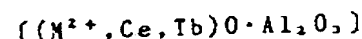
II



III



IV



V

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a fluorescent material resistant to deterioration of fluorescence caused by baking, by coating the surface of a specific fluorescent matrix emitting blue or green light with colloidal aluminum hydroxide and heating the product.

CONSTITUTION: The surface of a matrix of a blue light-emitting fluorescent material doped with Eu^{++} [e.g. the compound of formula I or II (X is F, Cl or Br)] or a green light-emitting fluorescent material doped with Tb^{+++} (e.g. a compound of formula III-V) is coated with colloidal aluminum hydroxide and heated to obtain the objective fluorescent material coated with aluminum oxide fine powder.

EFFECT: The fluorescent material gives a fluorescent lamp having high initial luminance and stable luminance throughout the life.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-132990

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月16日

C 09 K 11/08
H 01 J 61/44

H-7215-4H
L-6722-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-272411

⑰ 出 願 昭60(1985)12月5日

⑱ 発 明 者 寺 島 賢 二 川崎市幸区堀川町72 株式会社東芝堀川町工場内
⑲ 発 明 者 山 川 昌 彦 川崎市幸区堀川町72 株式会社東芝堀川町工場内
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
㉑ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 2価のユーロビウムにより付活された青色
蛍光蛍光体又は3価のテルビウムにより付活され
た緑色発光の母体表面にコロイド状の水酸化アル
ミニウムを被覆したのち、加熱し、微粒子状の酸
化アルミニウムを被覆せしめることを特徴とする
蛍光体の製造方法。

(2) 2価のユーロビウムにより付活された青色
蛍光蛍光体は

アルカリ土類アルミン酸塩〔 $(M^{2+}, Eu)O \cdot Al_2O_3$ 〕

あるいはアルカリ土類燐酸塩〔 $(M^{2+}, Eu)_{1-x}(PO_4)_x$ 〕
のうちの少なくとも1種であることを特徴とする特
許請求範囲第1項記載の蛍光体の製造方法。

(3) 3価のテルビウムにより付活された緑色発
光蛍光体は希土類珪酸塩

〔 $(RE, Ce, Tb)_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ 〕あるいは希土類正
燐酸塩

〔 $(RE, Ce, Tb)PO_4$ 〕あるいはアルカリ土類アルミ
ン酸塩

〔 $(M^{2+}, Ce, Tb)O \cdot Al_2O_3$ 〕のうち少なくとも1種で
あることを特徴とする特許請求範囲第1項記載の
蛍光体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は2価のユーロビウムにより付活された
青色蛍光蛍光体あるいは3価のテルビウムにより
付活された緑色蛍光蛍光体の製造方法に係り、特
に蛍光ランプに好適な蛍光体の製造方法に関する
ものである。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

蛍光ランプの演色性と光出力を同時に改善する
一手段として、比較的狭帯域の発光スペクトル分
布を有する青色、緑色、赤色蛍光蛍光体を適当な
割合に混合して使用する三波長方式が知られてい
る。発光色の大幅に異なる三種の蛍光体を混合使
用するこの方式の蛍光ランプでは、ランプ点灯中
に、各蛍光体の光出力低下の差異によって引き起

こされる色づれ現象があり、商品価値を低下させている。

昨今、事務機の発達により複写機の使用台数は増加の一途をたどっているが、特に蛍光ランプを光源とする複写機は省エネルギーという時代の要請によく対応し、その普及率にはめざましいものがある。この種の複写機で光源用蛍光ランプが点灯中に光出力を低下することは、複写スピードを低下させることにつながる。それ故、初期光出力低下はもとより点灯中の光出力低下も問題となる。しかし、一般蛍光ランプに比較して、高負荷状態で使用されるこれら光源蛍光ランプの光出力の低下はかなり大きい。

また、一般に2価のユーロピウムや3価のテルビウムにより付活された蛍光体は各々付活剤が、 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 及び $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{4+}$ のように酸化されやすいため、蛍光ランプ製造時のベーキング工程において輝度低下をきたしやすい欠点を有する。このようなベーキング工程での輝度の劣化を防ぐ一方策として、従来は蛍光体表面に酸化アルミニ

ウムの粉末を被覆していた。この方法は酸化アルミニウムの粉末を分散液や蛍光体コーティングスラリー液中に分散させ、乾燥することにより、被覆させるものであり、輝度の劣化をある程度改善できるが、十分とは言えない。例えば、特開昭56-168336号公報において、 Al_2O_3 、微粉末と金属ホウ酸塩とを用い、蛍光体懸濁液を調製し、蛍光面を形成することにより、光束維持率及びランプ強度を改善することが開示されている。

しかしながら、この技術のように微粉末の酸化アルミニウムを用いた場合、酸化アルミニウムを完全に分散被着させることは難しく、輝度の劣化の防止としては十分とは言えない。

また、特開昭60-109164号公報において、蛍光体表面ニアルミナ、シリカ、及びチタニヤのような金属酸化物を被着させることにより、バルブ強度の低下や発光効率の低下を防止することが開示されている。この技術もまた金属酸化物の微粉末を用いるものであるため、上述したような改良の余地を有している。

また、特開昭59-79956号公報において、内管内面のアルミナ膜上に蛍光体層を形成することが開示されている。しかしながら、この技術は、酸化アルミニウムを蛍光体表面に被覆するものではなく、酸化アルミニウム層の上に蛍光体層を形成することを特徴としており、本発明のものとは本質的に構造が異なるものである。

〔発明の目的〕

本発明は蛍光ランプ製造工程におけるベーキング工程において輝度の劣化を改善し、蛍光ランプに適用したとき、高い初期発光出力を示し、ライフ中輝度低下の少ないものとなる蛍光体の製造方法を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

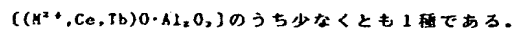
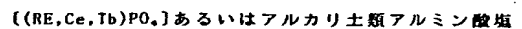
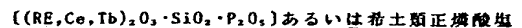
本発明は、2価のユーロピウムにより付活された青色発光蛍光体、又は3価のテルビウムにより付活された緑色発光蛍光体の母体表面にコロイド状の水酸化アルミニウムを被覆したのち、加熱し、微粒子状の酸化アルミニウムを被覆せしめることを特徴とする蛍光体の製造方法である。

上記2価のユーロピウムにより付活された青色発光蛍光体は



あるいはアルカリ土類燐酸塩 $[(\text{M}^{2+}, \text{Eu})_{1-x}(\text{PO}_4)_x]$
 $\text{リ、XはF, Cl, Br, I, OH, NO}_3$ のうち少なくとも1種である。

又上記3価のテルビウムにより付活された緑色発光蛍光体は希土類燐酸塩



あるいは希土類正燐酸塩
 あるいはアルカリ土類アルミン酸塩
 $[(\text{M}^{2+}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ のうち少なくとも1種である。
 このような酸化アルミニウムの層の形成方法は後述する実施例に於て述べているように、アルミニウム化合物（水に可溶性な塩）を純水に溶解し、アルカリにてPHを4から10の領域に調整することにより、アルミニウムの水酸化物が得られる。その得られたアルミニウムの水酸化物を蛍光体表面に被着させる。水洗を十分に行なった後、速過加熱乾燥することにより、蛍光体表面に酸化アルミニウムの層を形成することができる。

このようにして得られた蛍光体はその粒子一個

一個がそれぞれ微細で均質な Al_2O_3 の層によって被覆されているので、蛍光ランプ製造時のベキング及び排気工程において、蛍光体粒子表面から通常放出される吸蔵、吸着ガスを本発明の蛍光体にあつては相当量封じ込めることができるので特性の非常に安定した蛍光ランプが得られる効果を有するものである。この Al_2O_3 の被覆量は蛍光体粒子に対し、0.01重量%から5.0重量%が適当であり、より好ましくは、0.05-0.5重量%である。
〔発明の実施例〕

実施例-1

純水100ccに硝酸アルミニウム($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)を1.50g溶解する。次に、セリウムとテルビウムとで付活された希土類珪酸塩緑色発光蛍光体 $[(RE, Ce, Tb)_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5]$ を100g添加し、十分に攪拌する。その後攪拌しながら、アンモニア水にてPHを6.0前後に調整する。このPH領域において、水酸化アルミニウムのゲル状物質が得られる。十分に攪拌した後、純水にて水洗を繰り返す。その懸濁液を吸引濾過法により、濾過する。この濾

0)3.26gを溶解する。

次にセリウムとテルビウムとで付活された希土類珪酸塩緑色発光蛍光体 $[(RE, Ce, Tb)_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5]$ を100g投入する。この懸濁液を十分に攪拌し、アンモニア水にてPHを6.0前後に調整する。その後実施例-1と同様の手順により処理する。このようにして得られた蛍光体表面は0.5重量%の微細な Al_2O_3 層により被覆されており、従来例の蛍光体の初期発光出力が100%に対して本発明の蛍光体のそれは104%であった。更には1000時間点灯後の発光出力は従来例の蛍光体100%に対して106%であった。

次に実施例-1及び実施例-2と同様の手順により調製された他の実施例蛍光体についてその特性を第1表に示す。

いずれの実施例に於ても、従来例(酸化アルミニウム微粉末を用い、分散液中にて被覆したもの)の初期発光出力及び1000時間点灯後の発光出力を各々100%とした時の相対値で示している。

以上に説明した本発明の製造方法により調製さ

過ケーキを200℃乃至400℃で乾燥する。このようにして得られた蛍光体粒子は0.2重量%の微細な Al_2O_3 粒子層によって被覆されており、この蛍光体を常法に従って、蛍光ランプFL-40SS/37を作製し、定格負荷の30%増の高負荷にて点灯させ、初期発光出力及び1000時間点灯後の発光出力を測定した。

一方、比較として同じ母体蛍光体に、市販の酸化アルミニウム微粉末(粒度約30nm)を用い、エタノール中にて分散し、濾過、乾燥して得られた蛍光体表面に Al_2O_3 粒子を被覆したものをを用いた。

従来例の蛍光体の初期発光出力が100%に対して本発明の蛍光体のそれは105%であった。

更には1000時間点灯後の発光出力は従来例の蛍光体が100%に対して107%であった。

このように本発明の製造方法により調製された蛍光体は特性の良好なる蛍光ランプを得させることがわかる。

実施例-2

純水100ccに硫酸アルミニウム($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)

れた蛍光体は、いずれもその粒子一個一個が微細で均質な Al_2O_3 の層によって被覆されているので、蛍光ランプ製造時のベキング及び排気工程において、蛍光体粒子表面から通常放出される吸蔵、吸着ガスを相当量封じ込めることができる故、特性の非常に安定した蛍光ランプが得ることができる。

従って、複写機光源用蛍光ランプ、高効率高演色性蛍光ランプ等に好適するものである。

実施例3-9

同様な方法で種々の蛍光体に酸化アルミニウムを被覆した場合の蛍光ランプ特性結果を第1表に示す。

以下余白

第1表

実施例 No	蛍光体	Al ₂ O ₃ 量 (重量%)	初期発 光出力 (相対値)	1000時間点灯 後の発光出力 (相対値)
1	(La _{0.85} Ce _{0.25} Tb _{0.25}) ₂ O ₃ ・ 0.2SiO ₂ ・0.9P ₂ O ₅	0.2	105	107
2	(La _{0.65} Ce _{0.35} Tb _{0.25}) ₂ O ₃ ・ 0.2SiO ₂ ・0.9P ₂ O ₅	0.5	104	106
3	(La _{0.65} Ce _{0.35} Tb _{0.25}) ₂ O ₃ ・ 0.2SiO ₂ ・0.9P ₂ O ₅	0.05	104	107
4	(La _{0.65} Ce _{0.35} Tb _{0.25}) ₂ O ₃ ・ 0.2SiO ₂ ・0.9P ₂ O ₅	0.01	103	105
5	(La _{0.65} Ce _{0.35} Tb _{0.25}) ₂ O ₃ ・ 0.2SiO ₂ ・0.9P ₂ O ₅	5.0	103	103
6	(La _{0.65} Ce _{0.35} Tb _{0.25})PO ₄	0.2	105	106
7	(M ²⁺ , Ce, Tb)O・Al ₂ O ₃ Ce _{0.67} , Tb _{0.33} , Mg, Al _{1.1} O _{1.3}	0.05	105	105
8	3(Ba Mg, Eu)O・8Al ₂ O ₃	0.05	104	105
9	(Sr, Ca, Eu) ₁₀ (PO ₄) ₆ ・Cl	0.4	105	106

〔発明の効果〕

以上の通り、本発明の蛍光体の製造方法によれば光輝度の蛍光体を得られ、高輝度、長寿命の蛍光ランプを実現することができる。